

Rec'd PCT/APC 08 JUN 2005

PCT/JP 2004/018958

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

13.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2003年12月19日
Date of Application:

出願番号 特願2003-422932
Application Number:
[ST. 10/C] [JP 2003-422932]

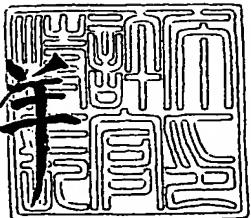
出願人 キヤノン株式会社
Applicant(s):

2005年 1月 21日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

八 月

洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 259759
【提出日】 平成15年12月19日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01L 21/027
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
【氏名】 本多 徳行
【特許出願人】
【識別番号】 000001007
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
【氏名又は名称】 キヤノン株式会社
【代表者】 御手洗 富士夫
【代理人】
【識別番号】 100090538
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
【弁理士】
【氏名又は名称】 西山 恵三
【電話番号】 03-3758-2111
【選任した代理人】
【識別番号】 100096965
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
【弁理士】
【氏名又は名称】 内尾 裕一
【電話番号】 03-3758-2111
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 011224
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9908388

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

マスクのパターンを基板に投影する投影光学系と、
前記投影光学系と前記基板との間に液体を供給する液体供給装置と、を備え、
前記液体供給装置は、前記液体に二酸化炭素を注入する注入装置を有することを特徴とする露光装置。

【請求項 2】

前記液体供給装置は、前記注入装置の上流側に、前記液体を脱気する脱気装置を有することを特徴とする請求項 1 記載の露光装置。

【請求項 3】

前記注入装置は、膜モジュールを介して二酸化炭素を注入することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の露光装置。

【請求項 4】

前記注入装置は、前記液体の二酸化炭素の濃度が 0.02 ppm 以上 750 ppm 以下となるように二酸化炭素を注入することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項記載の露光装置。

【請求項 5】

前記注入装置は、前記液体の二酸化炭素の濃度が 0.06 ppm 以上 300 ppm 以下となるように二酸化炭素を注入することを特徴とする請求項 4 記載の露光装置。

【請求項 6】

前記液体供給装置は、前記液体の比抵抗値を計測する比抵抗計を有し、
前記注入装置は、該比抵抗計の計測結果に基づいて二酸化炭素を注入することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項記載の露光装置。

【請求項 7】

前記注入装置は、前記液体の比抵抗値が 0.02 MΩ · cm 以上 10 MΩ · cm 以下となるように二酸化炭素を注入することを特徴とする請求項 1 ~ 3, 6 のいずれか一項記載の露光装置。

【請求項 8】

前記注入装置は、前記液体の比抵抗値が 0.04 MΩ · cm 以上 5 MΩ · cm 以下となるように二酸化炭素を注入することを特徴とする請求項 7 の投影露光装置。

【請求項 9】

マスクのパターンを基板に投影する投影光学系を備え、該投影光学系と前記基板の間の少なくとも一部分を液体で満たす露光装置において、

前記投影光学系と前記基板との間に供給される前記液体の二酸化炭素の濃度が 0.02 ppm 以上 750 ppm 以下であることを特徴とする露光装置。

【請求項 10】

前記投影光学系と前記基板との間に供給される前記液体の二酸化炭素の濃度は、0.06 ppm 以上 300 ppm 以下であることを特徴とする請求項 9 記載の露光装置。

【請求項 11】

マスクのパターンを基板に投影する投影光学系を備え、該投影光学系と前記基板の間の少なくとも一部分を液体で満たす露光装置において、

前記投影光学系と前記基板との間に供給される前記液体の比抵抗値が 0.02 MΩ · cm 以上 10 MΩ · cm 以下であることを特徴とする露光装置。

【請求項 12】

前記投影光学系と前記基板との間に供給される前記液体の比抵抗値は、0.04 MΩ · cm 以上 5 MΩ · cm 以下であることを特徴とする請求項 11 の投影露光装置。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 12 のいずれか一項記載の露光装置を用いて基板を露光する工程と、該露光した基板を現像する工程とを有することを特徴とするデバイス製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】露光装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、液浸法を用いた露光装置及び露光方法に関し、例えばICやLSI等の半導体デバイス、CCD等の撮像デバイス、液晶パネル等の表示デバイス、光導波路等の通信デバイス、磁気ヘッド等のデバイスを製造する際に、感光剤が塗布された基板上にマスク上のパターンを転写して高集積度のデバイスを得るリソグラフィ工程に好適なものである。

【背景技術】

【0002】

従来より、半導体デバイスや液晶パネル等を製造する際に、マスク上のパターンを感光剤が塗布された基板上に露光転写する投影露光装置が使用されている。デバイスの集積度の向上に伴いパターンの一層の微細化が要求されるため、微細なパターンを解像するための投影露光装置の改良がなされてきた。

【0003】

投影露光装置の光学系において、解像できるパターンの大きさを表す解像度Rは、(1)式の如きレーリーの式で表される。

$$R = k_1 (\lambda / NA) \dots \quad (1)$$

ここで、 λ は露光波長、NAは投影光学系の像側の開口数、 k_1 は基板の露光後の現像プロセス等によって決まる定数であり、通常0.5程度の値を持つ。

【0004】

(1)式からわかるように、投影露光装置の光学系の解像力は、露光波長が短いほど、また投影光学系の像側の開口数(NA)が大きいほど高くなる。

【0005】

このため、露光光源については、波長365nmの水銀ランプi線に続いて、波長248nmのKrFエキシマレーザ、波長193nmのArFエキシマレーザが開発され、更に最近では、波長157nmのF2レーザの開発が行なわれている。しかし、露光光源の短波長化により、投影光学系のレンズに用いる材料に関して透過率、一様性、耐久性等の要求を満たすことが難しくなり、装置の高価格化の要因となっている。

【0006】

また投影光学系の開口数に関しては、NAが0.85の投影露光装置が商品化され、NAが0.9を超える投影光学系も検討されている。このような高NAの投影露光装置では、大面積にわたって収差の少ない良好な結像特性を得ることが困難なため、マスクと基板とを同期して走査させながら露光をおこなうスキャン露光方式が採用されている。

【0007】

しかし、従来の設計においては、投影光学系と基板との間に屈折率が約1の気体の層が介在することそのため、原理的にNAを1以上にすることが不可能であった。

【0008】

一方、等価的に露光波長を短くして解像力を向上させる手段として液浸法が提案されている。これは投影光学系の最終面と基板との間の、従来では気体で満たされていた空間を、液体で満たしつつ投影露光を行う方法である。液浸法を用いる投影露光装置としては、投影光学系の最終面と共に基板の全体を液槽の中に浸す方式(例えば、特許文献1参照)や、投影光学系と基板に挟まれた空間だけに液体を流す所謂ローカルフィル方式(例えば、特許文献2参照)が知られている。

【0009】

液浸法の利点は、用いる液体の屈折率をnとすると、等価的な露光波長が光源の波長の $1/n$ になることである。このことは、ウエハに結像する光線の最大入射角が液浸法と従来法で等しいと仮定した場合に、同一波長の光源を用いても、解像度が従来法の $1/n$ に向上することを意味する。例えば、光源の波長が193nmで液体が水の場合、屈折率が

約1.44であるので、液浸法を用いることで従来法に比べて解像度を1/1.44にすることができる。

【0010】

液浸法に用いる液体としては、水が最も一般的である。水は、波長190nm付近までの紫外光に対して良好な透過率を持つ。また、すでに半導体の製造工程において大量に用いられており、ウエハや感光剤との相性が良いという利点がある。

【特許文献1】特開平06-124873号公報

【特許文献2】国際公開第99/49504号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

上記液浸法を用いる投影露光装置においては、液体中の気泡による露光に対する影響を防止することが重要である。投影光学系の最終面と基板の間の露光領域に気泡が進入すると、露光光を散乱する。そのため、転写されるパターンの線幅が許容できる範囲を超えて変動し、極端な場合にはデバイスに絶縁やショートが発生するという問題がある。現在知られている、気泡の露光への影響を防止するために最も効果的な方法は、液体の脱気を行うことである。液体に脱気を施すことで、気泡が発生しにくくなり、且つ発生した気泡が短時間で消滅するので、露光への気泡の影響を防止することができる。

【0012】

ところが、液浸法で広く用いられる水の場合、脱気を行うと非抵抗が増加するので静電気が発生しやすくなるという問題がある。例えば、半導体の製造工程で用いられる純水（不純物の少ない水）では、脱気後の非抵抗が $1.8 M\Omega \cdot cm$ にも達する。また、水と接触する基板表面は感光剤が塗布されているため電気的な絶縁性が高い。そのため、基板をステージで移動させると基板表面に静電気が発生する。この静電気は、基板上のデバイスに不良を発生させてしまう。

【0013】

本発明は、上述の問題点に鑑みてなされたもので、基板上の静電気を抑制することが可能な液浸法を用いる露光装置の提供を例示的な目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0014】

上記目的を達成するために、本発明の一側面としての露光装置は、マスクのパターンを基板に投影する投影光学系と前記投影光学系と前記基板との間に液体を供給する液体供給装置とを備え、前記液体供給装置は前記液体に二酸化炭素を注入する注入装置を有することを特徴とする。

【0015】

本発明の更なる目的又はその他の特徴は、以下、添付の図面を参照して説明される好ましい実施例等によって明らかにされるであろう。

【発明の効果】

【0016】

従来よりも、性能の良い露光装置を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下に、本発明の実施の形態を添付の図面に基づいて詳細に説明する。

【実施例1】

【0018】

図1は、本発明の投影露光装置の実施例1の要部概略図である。本実施例は本発明を走査型の投影露光装置に適用した場合を示している。

【0019】

同図において、1は照明系であり、不図示の光源からの光でレチカル（マスク）2を照らしている。光源としては、ArFエキシマレーザ（波長193nm）、KrFエキシマ

レーザ（波長248nm）、F2エキシマレーザ等を用いることができ、照明系1は、公知の光学系等（不図示）から構成されている。3は屈折型またはカタジオプトリック系等の投影光学系であり、照明系1によって照明された第1物体としてのレチクル2の回路パターンを第2物体としてのウエハ5（基板）に投影している。15は測距用レーザ干渉計であり、参照ミラー14を介してレチクルステージ12やウエハステージ13の水平面内の二次元的な位置を計測している。この計測値に基づいてステージ制御装置17がレチクル2やウエハ5の位置決めや同期制御を行う。またウエハステージ13はウエハの上下方向の位置や回転角、傾きを調節する機能を持ち、露光時にウエハ5の表面を投影光学系3の像面と合致させる。

【0020】

本実施例では、液浸法を用いて等価的な露光波長を短くし、露光における解像度を向上させている。そのため、投影光学系3の最終面の周囲に供給口10と回収口11を配置し、投影光学系3の最終面とウエハ5の間に水を供給して液膜4を形成している。投影光学系3の最終面とウエハ5の間隔は、液膜4が安定に形成できる程度に小さいことが望ましく、例えば、0.5mmとすれば良い。供給口10は供給管8により水を供給する液体供給装置6と結ばれている。回収口11は回収管9により水を回収する液体回収装置7と結ばれている。液体供給装置6は、脱気装置18およびその下流側に設けられた二酸化炭素の注入装置19をその一部として有する。脱気装置18は、例えば公知の膜モジュール（不図示）と真空ポンプ（不図示）により構成される。液浸制御装置16は液体供給装置6および液体回収装置7へ制御信号を送ると同時に、ステージ制御装置17との間でデータの送受信を行う。これにより、液浸制御装置16はウエハの移動方向や速度に応じて液体の供給量と回収量を調節している。

【0021】

さて本実施例においては、水に脱気を施した後に所定の濃度で二酸化炭素を注入することにより、気泡の露光への影響を防止し、且つ基板上の静電気を抑制する。二酸化炭素は、安価で且つ基板に汚染物質が残さない利点がある。図2により、二酸化炭素の注入装置19の一構成例を説明する。水の流入口20と出口21の間に膜モジュール22が設けられている。膜モジュール22はバルブ23を介して二酸化炭素の供給源24（例えば炭酸ガスボンベ）に接続されている。バルブ23は二酸化炭素制御装置25により電気的に制御される。

【0022】

上記の構成によれば、膜モジュール22への二酸化炭素の流量をバルブ23を介して変化させることにより、水中の二酸化炭素濃度を制御することができる。また、二酸化炭素の注入装置の下流側に比抵抗計26を設け、比抵抗計26の出力を二酸化炭素制御装置25へ電気的にフィードバックすることにより二酸化炭素の濃度を所定の範囲に制御すれば尚良い。さらに、膜モジュールを用いる代わりに、ノズルから炭酸ガスを水中に注入しても良い。その場合、炭酸ガス中に存在する微小な粒子をあらかじめフィルタによって除去しておくことが望ましい。

【0023】

以下に、最適な二酸化炭素の濃度について説明する。

【0024】

まず、二酸化炭素濃度の下限は、ウエハ上の静電気を抑制する必要性から決定できる。図3に、純水をノズルから噴出してウエハを洗浄した時の、ウエハ上の電位と水の比抵抗の関係を示す（このことについては「純水・超純水の噴霧・接触・流動帯電とその制御」、浅野、電気学会論文誌108巻、1988年、pp. 362-366に詳しい。）。同図から、水の比抵抗が $10\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ を超えるとウエハ上に大きな電位が発生し易くなることがわかる。一方、水の比抵抗が $5\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であれば、静電気は問題となりにくい。図4に、純水における二酸化炭素の濃度と比抵抗の関係を示す。二酸化炭素の濃度が高いほど比抵抗が低くなり、比抵抗の $10\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 、 $5\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ に対応する二酸化炭素濃度はそれぞれ 0.02 ppm 、 0.06 ppm である。このことから、ウエハ上の静電気は 0.06 ppm 以上の二酸化炭素濃度で抑制される。

電気を抑制するために、水中の二酸化炭素濃度は0.02 ppm以上とすることが望ましく、0.06 ppm以上とすれば尚良い。

【0025】

次に、水中の二酸化炭素濃度の上限は、二気泡の問題を考慮して決定できる。気泡の発生メカニズムには、水中の圧力変動や、二酸化炭素の注入装置における微小な気泡の混入がある。いずれの場合にも、水中の二酸化炭素の濃度が高くなると気泡が発生しやすくなるだけでなく、気泡の寿命（発生した気泡が拡散により消滅するまでの時間）が長くなり、気泡が消えにくくなる。そのため、気泡の露光への影響の危険が増大する。図5に、規格化した気泡の寿命 τ/τ_0 を、規格化した溶存気体の濃度 C_∞/C_s の関数として示す（このことについては、C. E. Brennen, "Cavitation and Bubble Dynamics," Oxford University Press (1995), Chapter 2に詳しい。）。ここで、 τ_0 は、 $C_\infty = 0.0$ の場合の気泡の寿命であり、 C_s は飽和濃度である。濃度 C_∞/C_s が0.2以下の場合、気泡の寿命は $C_\infty = 0.0$ の場合に近いので、比較的に気泡が消えやすい。一方、規格化した濃度 C_∞/C_s が0.5以上になると、気泡の寿命が急激に増大するので、気泡が消えにくくなる。このことから、気泡の露光への影響を防止するためには、水中に溶存する二酸化炭素の濃度を飽和濃度の50%以下とすることが望ましく、20%以下とすれば尚良いことが分かる。水中の二酸化炭素の飽和濃度は一気圧において約1500 ppmである。従って、気泡の露光への影響を防止するためには、二酸化炭素の濃度を750 ppm以下とすれば良く、300 ppm以下とすれば尚良い。これらの値は静電気の抑制のために必要な二酸化炭素の濃度の下限に比べてはるかに大きいので、気泡の影響の防止と静電気の抑制とを両立させることが可能である。

【0026】

以上の議論をまとめると、液膜4に供給される水の二酸化炭素の濃度の範囲は0.02 ppm以上750 ppm以下とすれば良く、0.06 ppm以上300 ppm以下とすれば尚良い。等価な条件を比抵抗の範囲について表せば、0.02 MΩ・cm以上10 MΩ・cm以下とすれば良く、0.04 MΩ・cm以上5 MΩ・cm以下とすれば尚良い。そのようにすることで、気泡の露光への影響を防止して且つ基板上の静電気を抑制することができる。

【0027】

さらに、本実施例においては、化学增幅型のレジストに対して好適な酸性の環境を実現できる。化学增幅型のレジストは、KrFレーザやArFレーザを光源とするリソグラフィに最適な高感度のレジストとして広く用いられている。一方、化学增幅型のレジストでは、水中に存在するアンモニア等のアルカリ性の汚染物質がレジスト表面から進入すると化学反応が抑制されてTopなどのパターン上の問題が生じる。本実施例では、水に二酸化炭素を溶解させることでPH値を下げ、アルカリ性の汚染物質の影響を抑制することができる。図6に、水のPH値と二酸化炭素濃度の関係を示す。

【0028】

尚、通常、半導体の製造工場においては純水装置が備えられており、且つその純水装置の多くが脱気の機能を有する。露光装置の外部の純水装置から脱気を施した水を投影露光装置に供給する場合、投影露光装置内の脱気装置18を省略することができる。脱気装置を省略することでコストを低減できる利点がある。以上の考え方に基づく本実施例の露光装置の変形例を図7に示す。この変形例の露光装置は液体供給装置6が脱気装置を有しないことが図1の露光装置と異なっている。本変形例の露光装置における二酸化炭素の注入装置の構成や、最適な水の二酸化炭素の濃度および比抵抗も、上述した図1の露光装置におけるそれらと全く同じである。

【0029】

以上、本実施例の液浸法を用いる露光装置によれば、気泡の露光への影響を防止し、且つ基板上の静電気を抑制できる。

【実施例2】

【0030】

次に、実施例1に記載の露光装置を利用したデバイスの製造方法の実施例を説明する。

【0031】

図8はデバイス（ICやLSI等の半導体チップ、液晶パネルやCCD）の製造フローを示す。ステップ1（回路設計）ではデバイスの回路設計を行う。ステップ2（マスク製作）では設計した回路パターンを形成したマスク（レチクル）を製作する。一方、ステップ3（ウエハ製造）ではシリコン等の材料を用いて基板としてウエハを製造する。ステップ4（ウエハプロセス）は前工程と呼ばれ、上記用意したマスクとウエハとを用いて、リソグラフィ技術によってウエハに実際の回路を形成する。次のステップ5（組み立て）は後工程と呼ばれ、ステップ4によって作成されたウエハを用いてチップ化する工程であり、アッセンブリ工程（ダイシング、ポンディング）、パッケージング工程（チップ封入）等の工程を含む。ステップ6（検査）ではステップ5で作成されたデバイスの動作確認テスト、耐久性テスト等の検査を行う。こうした工程を経てデバイスが完成し、これが出荷（ステップ7）される。

【0032】

図9は上記ウエハプロセスの詳細なフローを示す。ステップ11（酸化）ではウエハの表面を酸化させる。ステップ12ではウエハの表面に絶縁膜を形成する。ステップ13（電極形成）ではウエハ上に電極を蒸着によって形成する。ステップ14（イオン打ち込み）ではウエハにイオンを打ち込む。ステップ15（レジスト処理）ではウエハにレジスト（感材）を塗布する。ステップ16（露光）では実施例1に記載の露光装置によってマスクの回路パターンの像でウエハを露光する。ステップ17（現像）では露光したウエハを現像する。ステップ18（エッチング）では現像したレジスト以外の部分を削り取る。ステップ19（レジスト剥離）ではエッチングが済んで不要となったレジストを取り除く。これらステップを繰り返し行うことによりウエハ上に回路パターンが形成される。

【0033】

本実施例の製造方法を用いれば、従来は難しかった高集積度のデバイスを製造することが可能になる。

【0034】

以上、本発明の好ましい実施例について説明したが、本発明はこれらの実施例に限定されることはいうまでもなく、その要旨の範囲内で種々の変形及び変更が可能である。

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】本発明の露光装置の要部概略図である。

【図2】二酸化炭素の注入装置の構成例を示す概略図である。

【図3】ウエハの洗浄工程におけるウエハ上の電位と純水比抵抗の関係を示す説明図である。

【図4】純水の比抵抗と二酸化炭素濃度の関係を示す説明図である。

【図5】規格化した気泡の寿命と規格化した溶存気体の濃度の関係を示す説明図である。

【図6】水のPH値と二酸化炭素の濃度の関係を示す説明図である。

【図7】本発明の露光装置の要部概略図である。

【図8】デバイスの製造フローを示す図である。

【図9】図8のウエハプロセスを示す図である。

【符号の説明】

【0036】

1 照明系

2 レチクル（マスク）

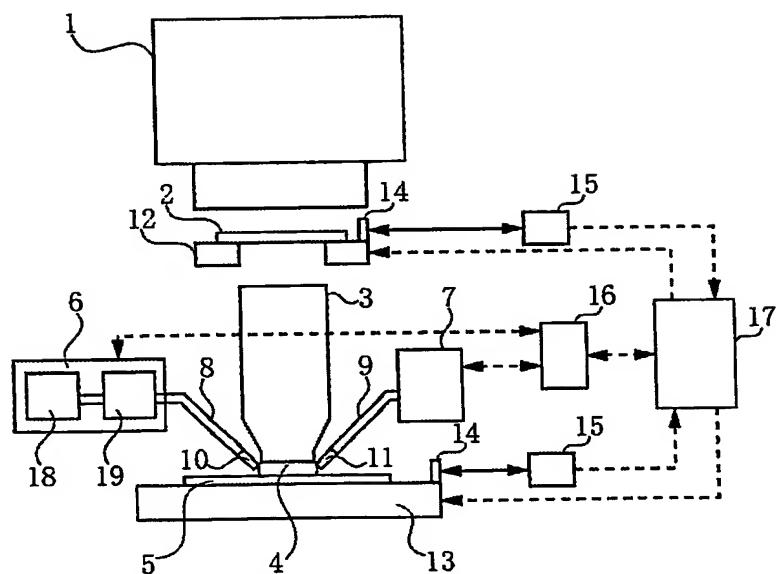
3 投影光学系

4 液膜

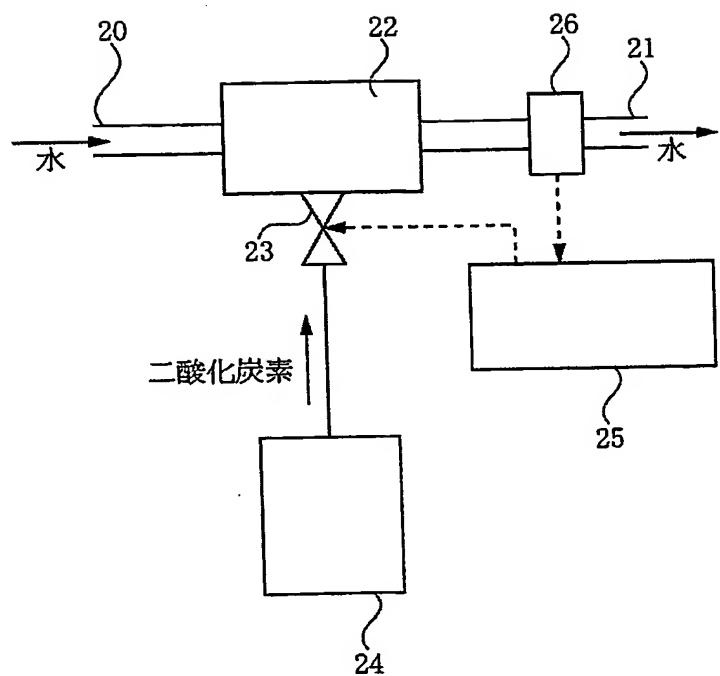
4 a 投影領域

- 5 ウエハ（基板）
- 6 液体供給装置
- 7 液体回収装置
- 8 供給管
- 9 回収管
- 10 供給口
- 11 回収口
- 12 レチクルステージ
- 13 ウエハステージ
- 14 ミラー
- 15 測距用レーザ干渉計
- 16 液浸制御装置
- 17 ステージ制御装置
- 18 脱気装置
- 19 二酸化炭素の注入装置
- 20 流入口
- 21 流出口
- 22 膜モジュール
- 23 バルブ
- 24 二酸化炭素の供給源
- 25 二酸化炭素制御装置

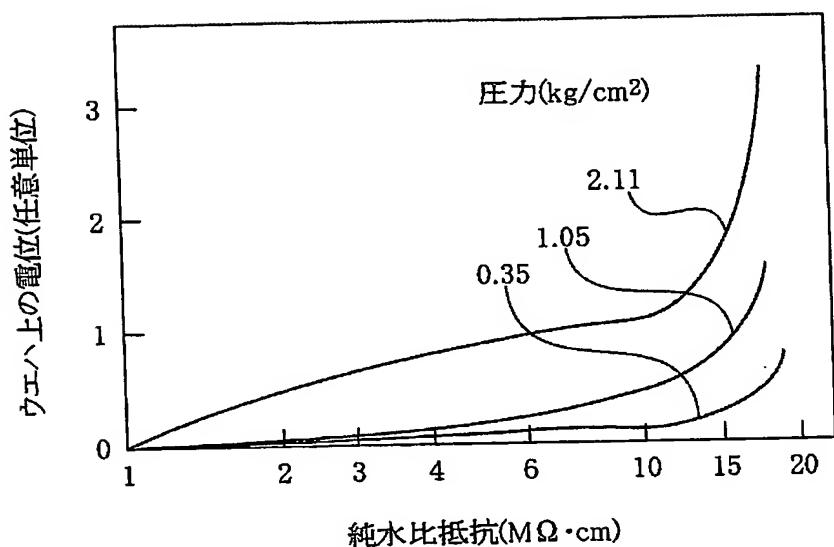
【書類名】 図面
【図1】



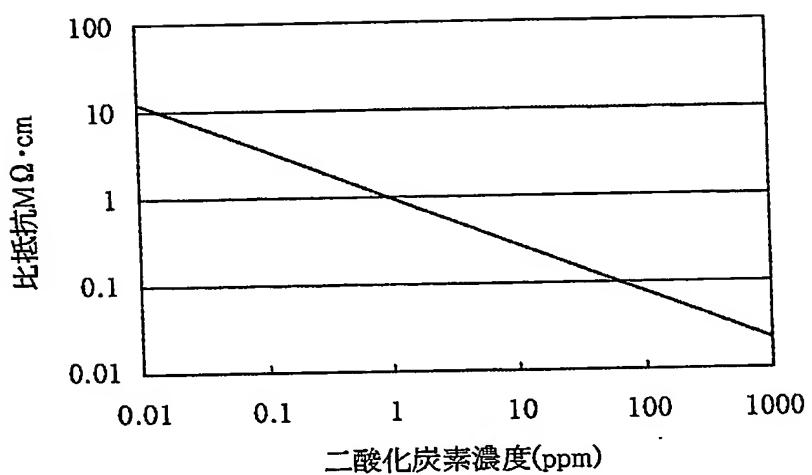
【図2】



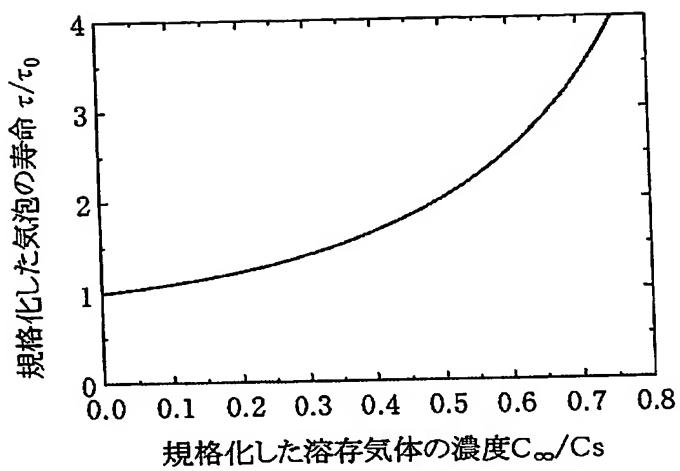
【図3】



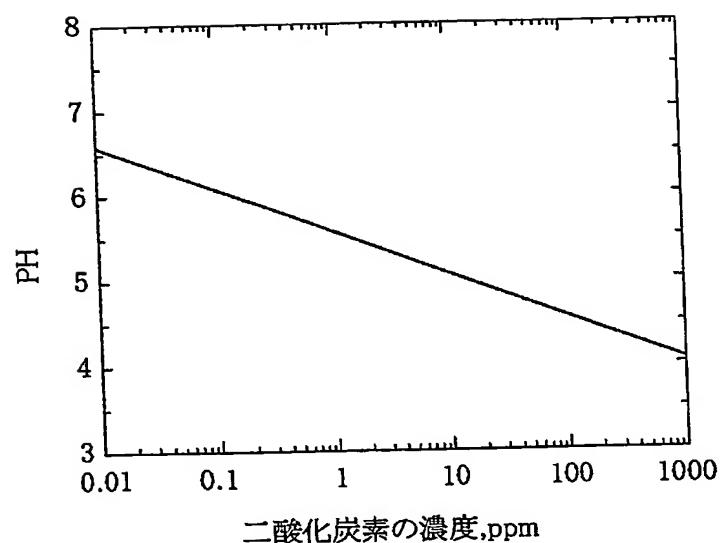
【図4】



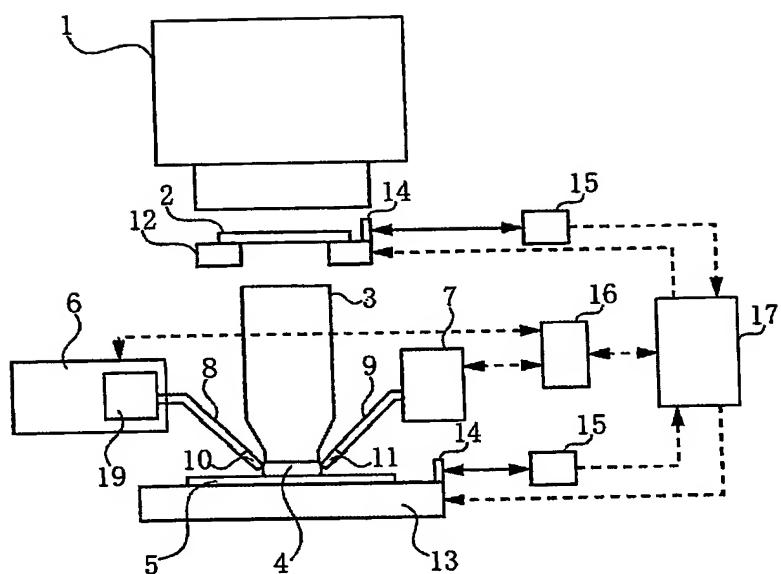
【図5】



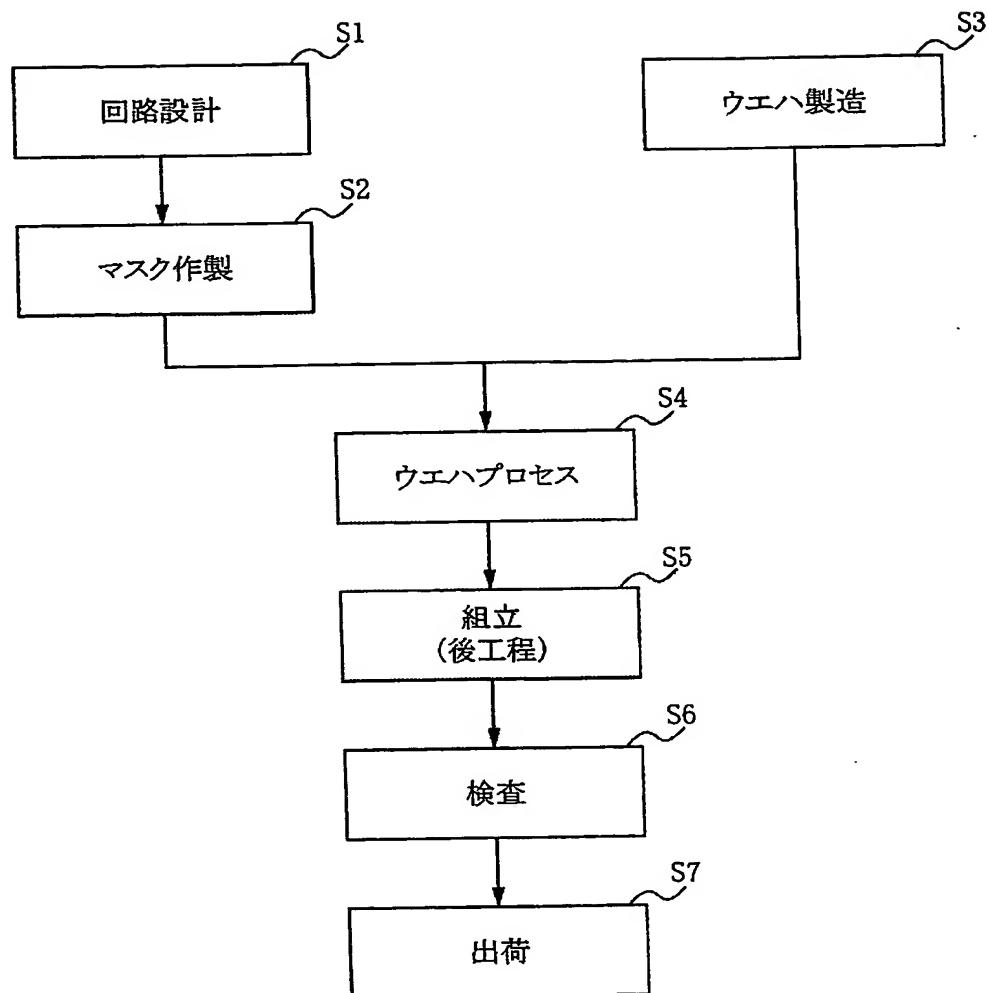
【図6】



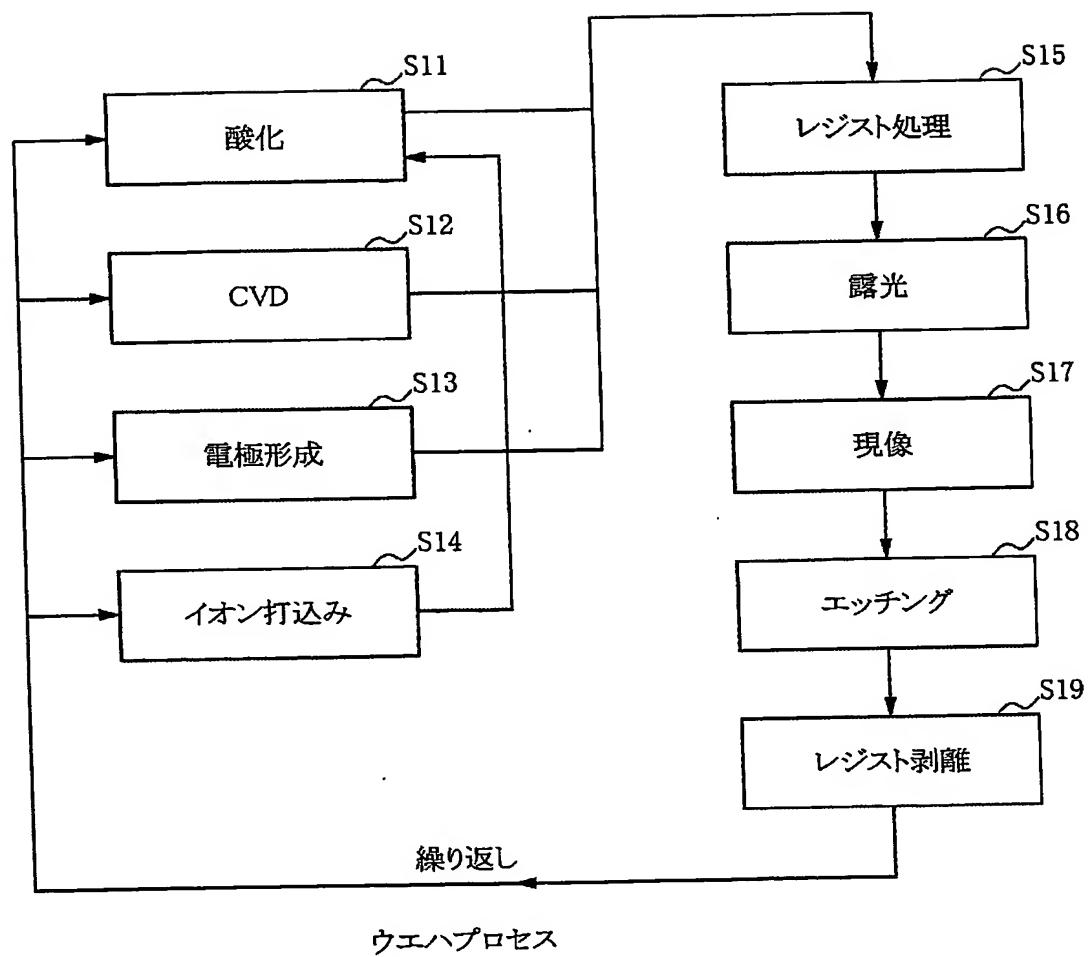
【図7】



【図8】



【図9】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 基板上の静電気を抑制できる液浸法を用いる露光装置を提供する。

【解決手段】 マスク2のパターンを基板5に投影する投影光学系3と前記投影光学系3と前記基板5との間に液体を供給する液体供給装置6とを備え、前記液体供給装置6は前記液体に二酸化炭素を注入する注入装置19を有することを特徴とする構成とした。

【選択図】 図1

特願 2003-422932

出願人履歴情報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
氏名 キヤノン株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018958

International filing date: 13 December 2004 (13.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-422932
Filing date: 19 December 2003 (19.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 04 February 2005 (04.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse